

Preliminary communication

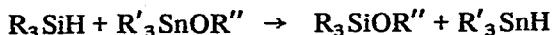
Cinétique et effets de substituant de la réaction d'échange entre les alcoxytriorganoétains et les composés à liaison Si—H

JOEL PIJSELMAN et MICHEL PEREYRE

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain, associé au C.N.R.S. Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération 33 – Talence (France)

(Reçu le 21 juillet 1971)

Nous avons récemment montré que l'échange entre les alcoxytriorganoétains et les composés à liaison Si—H intervient avec une parfaite rétention de configuration au niveau du silicium asymétrique quand on utilise un silane optiquement actif R_3SiH ($R_3 =$ méthylphényl α -naphtyl)¹.



Ce résultat est en accord avec un mécanisme par transfert électronique concerté à quatre centres qui a déjà été avancé mais sans vérification formelle^{2,3}.

Nous rapportons ici des résultats concernant la cinétique et les effets de substituant de ces réactions d'échange.

L'équation de vitesse a été établie à l'aide de la spectrométrie infrarouge en suivant la réaction:



L'ordre global et les ordres partiels obtenus par les méthodes habituelles, conduisent à l'équation cinétique:

$$V = k_2 [R_3SiH] [Bu_3SnOMe]$$

Les constantes de vitesse ont été déterminées à différentes températures; pour 0.1 M R_3SiH et 0.3 M Bu_3SnOMe : $k_2 = 1.10 \cdot 10^{-4} \text{ mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ à 88.5°; $1.81 \cdot 10^{-4}$ à 95.5°; $2.50 \cdot 10^{-4}$ à 99.5° et $3.00 \cdot 10^{-4}$ à 105.0°.

Ces valeurs permettent d'obtenir les paramètres d'activation: $\Delta H^\ddagger = 16.2 \pm 1.8 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = -32.0 \pm 3.6 \text{ u.e.}$ (à 97°C)

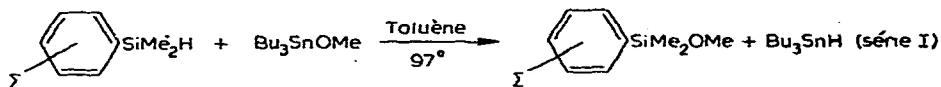
De plus, nous avons observé un effet isotopique cinétique lors de l'échange entre Bu_3SnOMe (0.400 M) et Ph_3SiH (0.200 M) d'une part, et Bu_3SnOMe (0.188 M) et Ph_3SiD (0.057 M) d'autre part:

$$k_H/k_D (100^\circ\text{C}) = 1.47 \pm 0.10$$

Ces données, jointes aux résultats stéréochimiques, sont en accord avec un mécanisme concerté à quatre centres, dont nous avons cherché à étudier le synchronisme.

Dans un premier temps, nous avons mesuré les effets des substituants R et R'' par la méthode des cinétiques de compétition⁴, à l'aide de la CPV.

Nous avons obtenu d'excellentes corrélations de Hammett (à partir des constantes σ) pour les deux séries d'échanges (Fig. 1):



$\log k_\Sigma/k_H = (0.903 \pm 0.021) \sigma + 0.003$ (méthode des moindres carrés) pour $\Sigma = m\text{-CF}_3$, $p\text{-Cl}$, $p\text{-F}$, $p\text{-Me}$ et $p\text{-OMe}$.

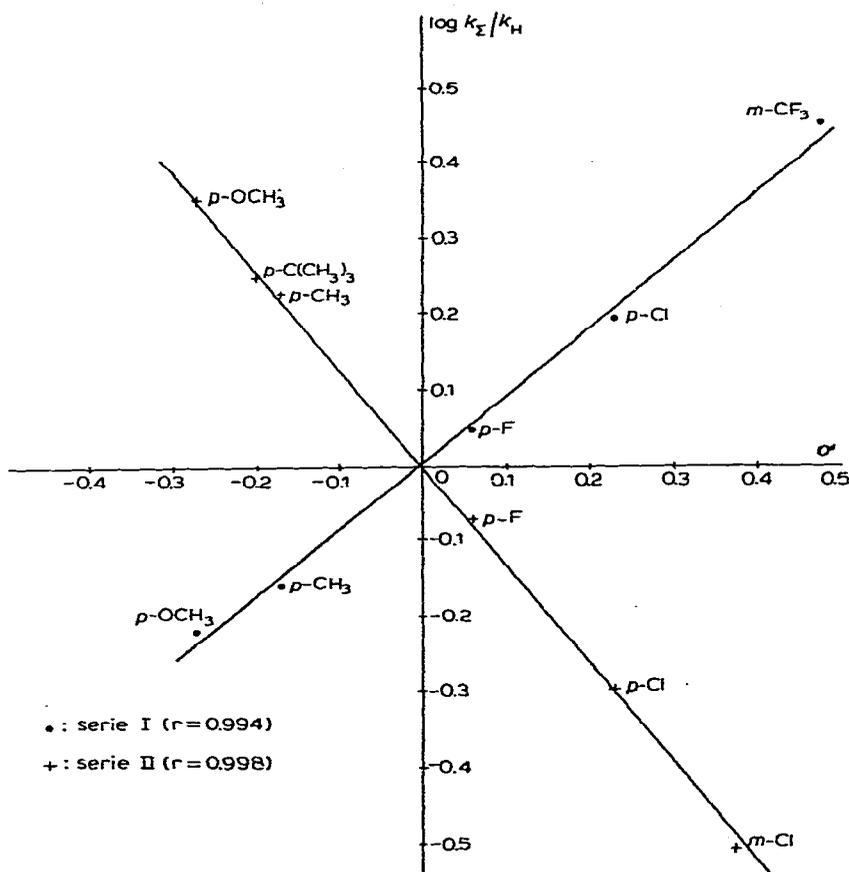
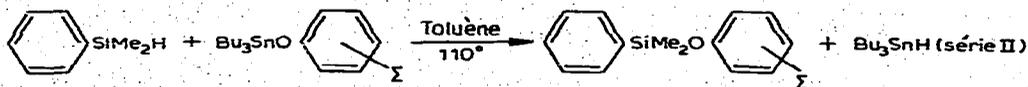
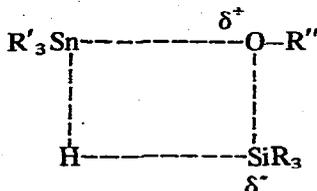


Fig. 1.



$\log k_\Sigma/k_H = -(1.319 \pm 0.015) \sigma - 0.005$ (méthode des moindres carrés) pour $\Sigma = m\text{-Cl}$, $p\text{-Cl}$, $p\text{-F}$, $p\text{-Me}$, $p\text{-t-Bu}$, $p\text{-OMe}$.

Le signe et la valeur des constantes de réaction pour chaque série ($\rho = +0.903$ et -1.319) suggèrent un état de transition chargé, dans lequel l'établissement de la liaison O-Si précède celui de la liaison H-Sn:



L'étude de l'effet des substituants R' de l'étain est en voie de réalisation; les premiers résultats sont en accord avec le schéma réactionnel que nous proposons.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. Pereyre et J. Pijselman, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) C27.
- 2 K. Itoi et S. Kumano, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, 70 (1967) 82.
- 3 K. Hayashi, J. Iyoda et J. Shiihara, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 81.
- 4 W.E. Doering et W.A. Henderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 5274.

J. Organometal. Chem., 32 (1971) C72-C74